

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-300215

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 35/02  
23/06  
23/50  
23/66  
23/72

B 0 1 J 35/02 J  
23/06 Z  
23/50 Z  
23/66 Z  
23/72 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-124182

(22) 出願日

平成10年(1998)4月17日

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 中村 浩茂

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製  
鋼株式会社塗装複合材料研究部内

(72) 発明者 米澤 信吾

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製  
鋼株式会社塗装複合材料研究部内

(72) 発明者 才田 淳治

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製  
鋼株式会社塗装複合材料研究部内

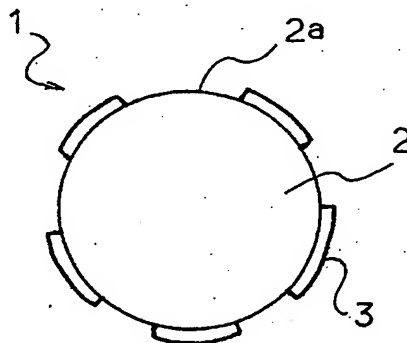
(74) 代理人 弁理士 宮川 貞二

(54) 【発明の名称】 光触媒性粒子

(57) 【要約】

【課題】 光触媒特性に優れ、特に可視光領域での光触媒特性に優れた光触媒性粒子を提供する。

【解決手段】 酸化チタン粒子2と、酸化チタン粒子2の表面2aの一部が露出するように酸化チタン粒子2の表面2aを被覆する、銀、銅、亜鉛、及びニッケルから選択される少なくとも1種の金属または合金3を備え、酸化チタン粒子2の粒径が1 $\mu$ m以下である光触媒性粒子1。酸化チタン粒子2の表面2aの一部が露出しているので、特に露出した部分で酸化チタンの光触媒活性が発現し、銀、銅、亜鉛、及びニッケルから選択される少なくとも1種の金属または合金3を備えるので、可視光域の光の照射により容易に励起されて電子と正孔を生じ、被覆された部分では金属または合金3と酸化チタン2との間で電子や正孔の移動が可能な状態になっているので、金属または合金で生じた電子または正孔が酸化チタンに供給され、また酸化チタンの粒径が1 $\mu$ m以下であるので、量子サイズ効果を生み出す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン粒子と；前記酸化チタン粒子の表面の一部が露出するように前記酸化チタン粒子の表面を被覆する、銀、銅、亜鉛、及びニッケルから選択される少なくとも1種の金属または合金を備え；前記酸化チタン粒子の粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする；光触媒性粒子。

【請求項2】 前記合金が銀を含み、さらに銅または亜鉛の一方または両方を合計10～50重量%だけ含むことを特徴とする、請求項1に記載の光触媒性粒子。

【請求項3】 前記金属または合金は、前記酸化チタン粒子の表面に不連続膜状に被覆されていることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の光触媒性粒子。

【請求項4】 前記金属または合金の粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の光触媒性粒子。

【請求項5】 前記被覆された金属または合金の、前記光触媒性粒子に対する重量比が、1～20%であることを特徴とする、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の光触媒性粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒作用を有する光触媒性粒子に関し、特に、厨房機器等に付着した油分の分解、外装材等の汚れの分解、脱臭、二酸化炭素の固定等を使用して好適な光触媒性粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、油の分解等には、 $\gamma$ -酸化マンガンを触媒として用い、油をこれと一緒に加熱し油の完全燃焼を促進する方法（熱触媒）や、酸化チタンを銅板やフィルター等の担持体に塗布し、これに紫外線を照射することによって油分を分解する光触媒による方法が用いられてきた。特に、光触媒は熱触媒のように分解に際して対象物を高温に保持する必要がないため、近年急速に需要が高まっている。また、酸化チタンにCr等の遷移金属をイオン注入したものが可視光域で光触媒作用を有することも知られていた。さらに、比較的可視光域に近い波長で励起する有機高分子半導体でも、光励起効果は確認されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、以上のような酸化チタンに代表される無機系光触媒は、紫外線でなければ触媒作用が起きないために、使用にあたっては、紫外線ランプが必要になり、また紫外線を用いるので人体への光遮断も考慮しなければならなかった。また、イオン注入を利用した光触媒は製造コストが高く、実用上広範囲に使用することは困難であった。一方、有機高分子半導体の光励起効果は、油や汚れを分解できるほど強いものではないという問題があった。

【0004】そこで本発明は、光触媒特性に優れ、特に

可視光領域での光触媒特性に優れた光触媒性粒子を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に係る発明による光触媒性粒子1は、図1に示すように、酸化チタン粒子2と；酸化チタン粒子2の表面2aの一部が露出するように酸化チタン粒子2の表面2aを被覆する、銀、銅、亜鉛、及びニッケルから選択される少なくとも1種の金属または合金3を備え；酸化チタン粒子2の粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0006】このように構成すると、酸化チタン粒子2の表面2aの一部が露出しているため、特に露出した部分で酸化チタンの光触媒活性が発現し、銀、銅、亜鉛、及びニッケルから選択される少なくとも1種の金属または合金3を備えるので、可視光域またはそれより短い波長の光の照射により容易に励起されて電子と正孔を生じ、被覆された部分では金属または合金3と酸化チタン2との間で電子や正孔の移動が可能な状態になっているので、金属または合金3で生じた電子または正孔が酸化チタンに供給される。また、酸化チタンの粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であるので、量子サイズ効果を生み出す。

【0007】この光触媒性粒子では、請求項2に記載のように、合金3が銀を含み、さらに銅または亜鉛の一方または両方を合計10～50重量%だけ含むものとしてもよい。

【0008】このような構成では、合金3が銀を含み、さらに銅または亜鉛の一方または両方を合計10～50重量%だけ含むので、油分解特性に特に優れる。

【0009】以上のような光触媒性粒子では、請求項3に記載のように、金属または合金3は、酸化チタン粒子2の表面2aに不連続膜状に被覆されていることが好ましい。

【0010】このような構成では、金属または合金3は、酸化チタン粒子2の表面2aに不連続膜状に被覆されているので、酸化チタン粒子の表面が一部露出する。

【0011】さらに請求項4に記載のように、請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の光触媒性粒子では、金属または合金3の粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であるようにするのが好ましい。

【0012】また、請求項5に記載のように、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の光触媒性粒子では、被覆された金属または合金の、光触媒性粒子1に対する重量比が、1～20%であるように構成するのが好ましい。

【0013】このときは、金属または合金の、光触媒性粒子1に対する重量比が、1～20%であるので、金属または合金の皮膜が不連続膜状例えば島状に微細に被覆でき、酸化チタンに十分な電子や正孔が供給されるため、油や汚れの分解特性に優れる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。図1は、本発明による光触媒性粒子を1個だけ取り出して示した拡大模式図である。実際はこのような光触媒性粒子からなる微粉末を触媒として用いる。図1に示されるように、本発明の実施の形態による光触媒性粒子は、ほぼ球形をした基材である酸化チタン2の表面2aに、その一部が露出するように金属または合金3を被覆している。

【0015】本発明の一実施の形態では、紫外光域で励起し、油分解特性等を発現する酸化チタン粒子に、銀、銅、亜鉛及びニッケルのうち少なくとも1種以上を主たる成分とする金属または合金を、酸化チタンの表面の一部が露出するように、不連続膜状（特に島状）に被覆する。

【0016】これらの金属または合金3は、酸化チタン粒子2に被覆されると、周辺に存在する例えば大気中の酸素により、その表面乃至は表層部に酸化物が形成される。このとき、被覆された金属または合金が内部まで全体が酸化される必要はなく、被覆の表面乃至は表層部のみが酸化されればよい。また、被覆の表面積全部が酸化されなくても一部が酸化されるだけでもよい。

【0017】このように、被覆の表面乃至は表層部に形成された金属または合金の表面酸化物が半導体特性を有する。例えば酸化銀 ( $Ag_2O$ ) の場合の室温でのバンドギャップは1.2 eVで、酸化チタンのそれの3.2 eVに比べると非常に狭く、可視光域またはそれよりも短い波長の光の照射によって、容易に励起されて電子と正孔を生じる。

【0018】ここで酸化銀から放出された電子および正孔の一部は、銀の皮膜を介して、基材である酸化チタンに供給され、酸化チタンの表面で、太陽光等の可視光中に含まれる紫外線により励起されて生成する電子および正孔と相乗し、酸化チタンの光触媒活性を促進する。さらに、これらの金属または合金は、それ自体にも有機物を酸化する触媒効果があることから、これら2つの効果によって優れた油分解等の作用を発現する。

【0019】すなわち本発明の実施の形態では、酸化チタンの表面の一部が露出し、かつそれ以外の部分では、銀、銅、亜鉛及びニッケルの少なくとも1種以上を主たる成分とする金属または合金の活性な皮膜が微細に被覆されており、しかもこの皮膜が酸化チタンと電子や正孔の移動が可能な状態で被覆されている。

【0020】また、基材である酸化チタンが1  $\mu m$  以下の微粒子であるので、量子サイズ効果を生み出す。酸化チタン粒子をこのような大きさにして、その表面に島状に前記のような金属または合金が被覆されていると、これらの電子や正孔は格子との熱緩和を受けずに反応性の高いものとなる。即ち、粒子の表面に被覆する金属または合金が励起した際の電子や正孔の反応性が高まる。酸

化チタン粒子の大きさは、望ましくは0.5  $\mu m$  以下とする。基材の酸化チタン粒子の大きさが1  $\mu m$  を超えると、表面被覆された金属または合金の表層に存在する酸化物が励起して生成する電子や正孔が、格子振動によって消失し、光触媒活性を発現しにくくなる。

【0021】前記金属または合金は基材である酸化チタンの表面に、酸化チタンの表面の一部が露出するように、不連続膜状に被覆する。これは、酸化チタンが金属または合金により、完全に被覆されていると、酸化チタンの光触媒活性が発現しないからである。

【0022】ここで不連続膜状とは、島状、線状、筋状、点状などの種々の形態がある。島状被覆とは、酸化チタン粒子に対し、金属または合金が1つ以上の不連続な膜で被覆されている状態である。不連続膜状に被覆したとき、その被覆率（酸化チタン粒子に金属または合金が被覆されている部分の面積/酸化チタンの表面積）は、望ましくは20～50%の範囲とする。

【0023】また上記の不連続膜の観点から、酸化チタン粒子の表面の一部が露出するように酸化チタン粒子の表面を被覆する場合、金属または合金の被覆形状は、前述のように島状の他、線状、筋状、点状などの種々の形態であってもよい。さらに、不連続膜の数は1つ以上であれば効果を有するが、実用的には光の照射方向が等方的でないことも考慮すると、図1に示すように、酸化チタン粒子の周囲が2つ以上の複数の不連続膜で覆われていることが望ましい（図1には、ほぼ球形をした酸化チタン粒子の大円に沿って5個の島が形成された場合を示してある）。

【0024】また、上記の電子や正孔の供給を受けるためには、酸化チタンと金属または合金とは電気的に接合させる。いわゆる両者の混合体であって、電気的な接合が望めない場合には本発明のような効果は発現し難い。

【0025】このような例えば島状被覆において、金属または合金の酸化チタン粒子上の被覆量を、形成された光触媒性粒子の1～20重量%（重量比）の範囲にする。この範囲では、不連続膜状被覆が達成され、かつ酸化チタンに十分な電子、正孔の供給が行われる。

【0026】また、被覆の際の不純物の混入はできるだけ少なくする。このようにすると、電気的な接合が強固になる。また合金被覆の点から、被覆方法としては真空中または減圧中で処理する真空蒸着やスパッタリングといった物理蒸着を行う。

【0027】また、酸化チタン粒子に対する金属または合金の被覆量は、酸化チタン粒子の表面の一部が露出するように被覆するという観点から、即ち典型的には島状に微細に被覆するという観点から、1～20重量%の範囲とする。1重量%よりも少ないと金属または合金被覆の効果が現れないおそれがあり、また20重量%を超えると酸化チタン粒子またはその凝集体を完全に表面被覆金属または合金が覆い光触媒活性を失うおそれがある。

また被覆時のコスト上昇も問題となる。

【0028】さらに、上記の被覆量によって達成される表面に不連続膜状（典型的には島状）に被覆された金属または合金はその粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以下が望ましい。これは、微細粒子化によって表面積を増大させて有機物を酸化させる触媒活性を増大させるとともに、量子サイズ効果によって、電子や正孔を移動させやすくするためである。

【0029】一方、被覆される酸化チタンは、光触媒活性の点からアナターゼ型のものが好ましく、その形状は特に限定されるものではない。また著しく凝集している場合には解砕してから用いる。

【0030】以上のように、 $1\sim 20$ 重量%の範囲で銀、銅、亜鉛およびニッケルの少なくとも1種以上の金属または合金を不連続膜状に被覆した粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の酸化チタン粒子は、従来の紫外線波長域での油等の有機物分解の効果が向上するだけでなく、可視光域の長波長光においても油や汚れを分解することができ、銅板や樹脂に被覆することにより工業的用途は極めて大きい。

【0031】このように、光触媒効果の強い酸化チタン粉末に、所定量の銀、銅、亜鉛およびニッケルの少なくとも1種以上を主たる成分とする金属または合金を被覆することによって、従来の紫外線波長領域での光触媒活性を高めるとともに、その領域よりも長波長側でも光触媒活性を現出させることができる。

【0032】前記のような金属または合金を酸化チタン粒子の表面の一部が露出するように、即ち不連続な膜状例えば島状に、酸化チタン粒子に被覆する方法には、無電解めっき法や物理蒸着法等がある。特に、本出願人の先の出願（特開平2-153068）で開示したスパッタリング法を用いるのが望ましい。この方法によれば、不純物の混入も少なくまた廃液等の発生がなく、酸化チタン粉末に金属または合金を不連続な膜状に効率良く被覆することができる。

【0033】ここで用いるスパッタリング法では、例えば、まず酸化チタンの微粉末を、不活性雰囲気中で流体ジェット・ミル処理して一次粒子に分散する。このように分散処理して得た微粉末を不活性雰囲気中で減圧加熱処理する。減圧加熱処理した微粉末を、スパッタリング源（銀、銅、亜鉛またはニッケルあるいはそれらの合金）を納めた回転容器に仕込み、その容器を回転させて微粉末の流動層を形成し、容器を回転した状態で流動微粉末にスパッタリングする。このようにして、酸化チタン粒子の表面にスパッタリング源の金属または合金を被覆する。

【0034】

#### 【実施例】実施例1

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末に金属または合金を所定の被覆量で被覆した。この粉末1gに対し、サラダ油を $0.1\text{g}$ 加えて混合し、これを被照射物として直

径7cmのガラス製シャーレに入れ、密閉ボックスに静置した。そして400Wの高圧水銀灯により、（紫外）光をシャーレから250mm離れた位置から7時間にわたって照射した。なおこの照射時の被照射物の温度上昇は約 $120^\circ\text{C}$ であった。

【0035】この条件下で照射後の重量減少によって油分解に関わる光触媒特性を評価した。その結果を図2、図3の表に示す。評価は、比較材として同じ粒径の酸化チタンのみを同様の方法で油分解させ、本実施例での重量減少が、この重量減少よりも1.2倍を超えるものを油分解特性が特に優れるとして◎を、また1.2倍以下で1.0倍を超える場合を油分解特性が優れるとして○を、1.0倍以下から0.8倍を超えるものを油分解特性に改善がないとして△を、0.8倍以下を特性が劣化するとして×とした。

【0036】これらの結果から本実施例で用いた材料は、紫外線照射下では酸化チタンのみに比べて油分解特性に優れていることがわかる。また本実施例から表面被覆層として銀に $10\sim 50$ 重量%の銅または亜鉛を含有させた合金を用いたものが、特に優れた特性を有することもわかる。

#### 【0037】実施例2

実施例1と同じ粉末に、赤外線から可視光の範囲にある波長をもつ光を照射することのできる200Wの白熱電球を用いて、実施例1と同じ評価を行なった。その結果を図4、図5の表に示す。

【0038】これらの結果から本実施例で用いた材料は、赤外線から可視光領域の光においても酸化チタンのみの材料よりも油分解特性に優れていることがわかる。また本実施例から表面被覆層として銀に $10\sim 50$ 重量%の銅または亜鉛を含有させた合金を用いたものが、特に優れた特性を有することもわかる。

#### 【0039】実施例3

種々の平均粒径を有する酸化チタン粒子にスパッタリング法によってAg50Zn50（添字は重量%を示す）の合金を、できあがった光触媒性粒子の全体重量に対して約5重量%となるように被覆した。この時、実施例1と同じ評価方法で油分解特性を調べた。その結果を図6に示す。この結果によれば、酸化チタンの粒径が約 $1.3\mu\text{m}$ では評価が×であり、粒径が約 $1.15\mu\text{m}$ では評価が△であるのに対して、粒径が約 $1\mu\text{m}$ 、約 $0.7\mu\text{m}$ では評価が○であり、さらに粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ 、約 $0.25\mu\text{m}$ 、約 $0.1\mu\text{m}$ では評価が◎である。

【0040】これらの結果から本実施例にある粒径 $1\mu\text{m}$ 以下（図6ではAで示す範囲）の酸化チタンで油分解特性が優れていることがわかる。また特に $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒径で特性が特に優れていることもわかる。

#### 【0041】実施例4

平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の酸化チタン粒子に、スパッタリング法で、種々の重量%のAg50Cu50（添字は重量%）

の合金を被覆した。この時、被覆量の違いによる油分解特性を実施例1と同じ方法で評価した。その結果を図7に示す。図7では、横軸は短縮して示すために途中を省略してある。この結果によれば、合金の被覆量の重量%が、約20.7%では評価は×であるのに対して、合金の被覆量の重量%が、約20%、約15.7%、約15%では評価は○、さらに約10%、約5%、約3%では評価は◎である。次に合金の被覆量の重量%が、約1%では評価は○となり、約0.5%では評価は△となる。

【0042】これらの結果から本実施例の被覆量が1～20重量%（図7ではBで示す範囲）で、油分解特性に優れていることがわかる。また特に被覆量が3～10重量%で特性が特に良いこともわかる。

#### 【0043】実施例5

平均粒径1 $\mu$ mの酸化チタン粒子にスパッタリング法で、Ag50Cu30Zn20（添字は重量%）の合金を20重量%被覆し、これを600℃の温度で種々の時間、真空中で熱処理した。なお本合金の融点は約800℃である。この時、表面被覆合金の大きさを観察し、その粒径と油分解特性の関係を実施例1と同じ方法で評価した。その結果を図8に示す。なお図8の横軸は対数目盛である。この結果によれば、合金の粒径が約0.3 $\mu$ mで評価が○であるのに対して、合金の粒径が約0.1 $\mu$ m、約0.035 $\mu$ m、約0.016 $\mu$ mで評価は◎である。

【0044】これらの結果から表面合金粒子の粒径が0.1 $\mu$ m以下である場合に（図8ではCで示す範囲）特に良好な油分解特性を有することがわかる。

【0045】以上のように、本発明の実施の形態によれば酸化チタン光触媒の特性向上をもたらすことができ、特に可視光領域での油分解特性を著しく向上させることができる。これら光触媒性粒子はセルフクリーニング性

を有した調理器具、厨房器具をはじめ、外装および内装建材等への応用が可能であり、工業化への寄与は極めて大きい。また、本発明による光触媒材は単に油分解のみならず、窒素酸化物や硫黄酸化物の分解、有機物汚れの分解、抗菌、二酸化炭素固定といった種々の分野に使用することができる。

#### 【0046】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、紫外光域で励起する酸化チタン粒子に、該粒子の表面の一部が露出するように酸化チタン粒子の表面を被覆する、銀、銅、亜鉛、及びニッケルから選択される少なくとも1種の金属または合金を備え、前記酸化チタン粒子の粒径が1 $\mu$ m以下であるので、光触媒特性に優れ、特に可視光領域での光触媒特性に優れた光触媒性粒子を提供することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光触媒性粒子の一例である粒子の拡大模式図である。

【図2】実施例1の評価結果をまとめた表を示す図である。

【図3】図2の表の続きを示す図である。

【図4】実施例2の評価結果をまとめた表を示す図である。

【図5】図4の表の続きを示す図である。

【図6】実施例3の評価結果をまとめた図である。

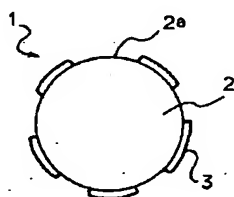
【図7】実施例4の評価結果をまとめた図である。

【図8】実施例5の評価結果をまとめた図である。

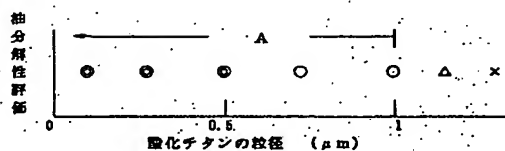
#### 【符号の説明】

- 1 光触媒性粒子
- 2 酸化チタン粒子
- 2a 酸化チタン粒子の表面
- 3 銀、銅、亜鉛、ニッケルの被覆

【図1】



【図6】



【図2】

実施例1の評価のまとめ

被覆物質	被覆方法	被覆量(重量%)	油分解特性	光阻材の有無	備考
銀	無電解めっき	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		
	物理蒸着	1	○	有り	比較例
		10	○		
		20	○		
銅	無電解めっき	0.5	△	有り	比較例
		2.5	x		
		10	x		
	物理蒸着	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		
亜鉛	物理蒸着	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		
	物理蒸着	0.5	△	有り	比較例
		2.5	x		
		10	x		
ニッケル	物理蒸着	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		
	物理蒸着	0.5	△	有り	比較例
		2.5	x		
		10	x		

【図4】

実施例2の評価のまとめ

被覆物質	被覆方法	被覆量(重量%)	油分解特性	光阻材の有無	備考
銀	無電解めっき	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		
	物理蒸着	1	○	有り	比較例
		10	○		
		20	○		
銅	無電解めっき	0.5	△	有り	比較例
		2.5	x		
		10	x		
	物理蒸着	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		
亜鉛	物理蒸着	0.5	△	有り	比較例
		2.5	x		
		10	x		
	物理蒸着	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		
ニッケル	物理蒸着	0.5	△	有り	比較例
		2.5	x		
		10	x		
	物理蒸着	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		

【図3】

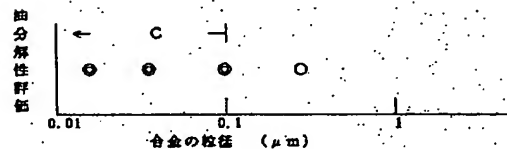
実施例1の評価のまとめ (図1の表のつづき)

被覆物質 (数字は重量%)	被覆方法	被覆量 (重量%)	油分解 特性	光阻材 の有無	備考
銀-40亜鉛	物理蒸着	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		
		0.5	△		比較例
		2.5	x		
		10	x		
銀-5亜鉛 銀-10亜鉛 銀-20亜鉛 銀-50亜鉛 銀-60亜鉛	物理蒸着	10	○	有り	実施例
		1	○		
		10	○		
		20	○		
		0.5	△		比較例
		2.5	x		
		10	x		
銀-40銅	物理蒸着	1	○	有り	実施例
		10	○		
		20	○		
		0.5	△		比較例
		2.5	x		
		10	x		
銀-5銅 銀-10銅 銀-20銅 銀-50銅 銀-60銅	物理蒸着	10	○	有り	実施例
		1	○		
		10	○		
		20	○		
		0.5	△		比較例
		2.5	x		
		10	x		
銀-20亜鉛 銀-20ニッケル ニッケル-50亜鉛 ニッケル-50銅 銀-30銅-20亜鉛 銀-30銅-20ニッケル 銀-30ニッケル-20銅 ニッケル-30銅-20銅 亜鉛-30銅-20銅 銀-30銅-20銅 銀-30亜鉛-20銅	物理蒸着	10	○	有り	実施例
		1	○		
		10	○		
		20	○		
		0.5	△		
		2.5	x		
		10	x		
		1	○		
		10	○		
		20	○		
		0.5	△		
		2.5	x		

【図7】



【図8】



【図5】

実施例2の評価のまとめ（図4の表のつづき）

被覆物質 (数字は重量%)	被覆 方法	被覆量 (重量%)	油分解 特性	光照射 の有無	備考
銀-40亜鉛	物	1	○	有り	実施 例
		10	●		
		20	●	有り	比較 例
		0.5	△		
銀-5亜鉛 銀-10亜鉛 銀-20亜鉛 銀-50亜鉛 銀-60亜鉛	理	25	×	無し	実施 例
		10	×		
		1	○	有り	受 注 例
		10	●		
銀-40銅	理	20	●	有り	比較 例
		0.5	×		
		25	×	無し	実施 例
		10	×		
銀-5銅 銀-10銅 銀-20銅 銀-50銅 銀-60銅	蒸	1	○	有り	実 施 例
		10	●		
		20	●	有り	実 施 例
		0.5	△		
銅-20亜鉛 銀-20ニッケル ニッケル-50亜鉛 ニッケル-50銅 銀-30銅-20亜鉛 銀-30銅-20ニッケル 銀-30ニッケル-20銅 ニッケル-30銅-20銅 亜鉛-30銅-20銅 銀-30銅-20銅 銀-30亜鉛-20銅	着	1	○	有り	実 施 例
		10	●		
		20	●	有り	実 施 例
		0.5	△		
		25	×	無し	実 施 例
		10	×		
		1	○	有り	実 施 例
		10	●		
		20	●	有り	実 施 例
		0.5	△		
		25	×	無し	実 施 例
		10	×		

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 J 23/755

23/80

23/835

23/89

C 0 9 K 3/00

// A 4 7 J 36/02

C 0 8 J 11/10

C 0 8 L 91:00

識別記号

1 1 2

CF J

F I

B 0 1 J 23/80

23/89

C 0 9 K 3/00

A 4 7 J 36/02

C 0 8 J 11/10

B 0 1 J 23/74

23/82

Z

Z

U

1 1 2 Z

A

CF J

3 2 1 Z

Z

---

## CLAIMS

---

[Claim 1] Titanium oxide particle;; light catalytic particle which is equipped with at least one sort of metals or the alloy which covers the front face of said titanium oxide particle so that a part of front face of said titanium oxide particle may be exposed, and which is chosen from silver, copper, zinc, and nickel, and is characterized by the particle size of the; aforementioned titanium oxide particle being 1 micrometer or less.

[Claim 2] The light catalytic particle according to claim 1 characterized by said alloy containing both copper, or both [ one side or ] only a total of ten to 50% of the weight further including silver.

[Claim 3] Said metal or alloy is a light catalytic particle according to claim 1 or 2 characterized by being covered by the front face of said titanium oxide particle in the shape of discontinuity film.

[Claim 4] The light catalytic particle according to claim 1 to 3 characterized by the particle size of said metal or an alloy being 0.1 micrometers or less.

[Claim 5] The light catalytic particle according to claim 1 to 4 to which the weight ratio to said light catalytic particle of said covered metal or an alloy is characterized by being 1 - 20%.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[0001]

[Field of the Invention] This invention is used for disassembly of dirt, such as decomposition of the oil which adhered to the cooking appliance etc. especially, and a sheathing material, deodorization, immobilization of a carbon dioxide, etc. about the light catalytic particle which has a photocatalyst operation, and relates to a suitable light catalytic particle.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, using gamma-manganese oxide as a catalyst, the approach (heat catalyst) of heating an oil together with this and promoting the perfect combustion of an oil and titanium oxide were applied to support, such as a steel plate and a filter, and the approach by the photocatalyst which decomposes oil has been used for disassembly of an oil by irradiating ultraviolet rays at this. Since especially a photocatalyst does not need to hold an object to an elevated temperature on the occasion of decomposition like a heat catalyst, need is increasing quickly in recent years. Moreover, it was also known that what carried out the ion implantation of the transition metals, such as Cr, to titanium oxide has a photocatalyst operation in a light region. Furthermore, the optical-pumping effectiveness is checked also with the organic semiconductive polymer excited on the wavelength comparatively near a light region.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if it was not ultraviolet rays, in order that a



catalysis might not break out, since the ultraviolet ray lamp was needed and ultraviolet rays were used for the inorganic system photocatalyst represented by the above titanium oxide in use, it also had to take the optical cutoff to the body into consideration. Moreover, the photocatalyst using an ion implantation had the high manufacturing cost, and it was difficult to use it for a large area practically. On the other hand, the problem of not being so strong as an oil and dirt being disassembled had the optical-pumping effectiveness of an organic semiconductive polymer.

[0004] Then, this invention aims at offering the light catalytic particle which was excellent in the photocatalyst property and was especially excellent in the photocatalyst property in a light field.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as shown in drawing 1, the light catalytic particle 1 by invention concerning claim 1 is equipped with at least one sort of metals or the alloy 3 which covers surface 2a of the titanium oxide particle 2 so that a part of surface 2a of the titanium oxide particle 2 and; titanium oxide particle 2 may be exposed and which is chosen from silver, copper, zinc, and nickel, and is characterized by for the particle size of; titanium oxide particle 2 to be 1 micrometer or less.

[0006] Thus, if constituted, since a part of surface 2a of the titanium oxide particle 2 will be exposed Since it has at least one sort of metals or the alloy 3 which the photocatalyst activity of titanium oxide is discovered in the part exposed especially, and is chosen from silver, copper, zinc, and nickel Since it is easily excited by the exposure of the light of wavelength shorter than a light region or it, an electron and an electron hole are produced and it is in the condition which can move in an electron or an electron hole between a metal or an alloy 3, and titanium oxide 2 in the covered part The electron or electron hole produced with the metal or the alloy 3 is supplied to titanium oxide. Moreover, since the particle size of titanium oxide is 1 micrometer or less, a quantum size effect is produced.

[0007] By this light catalytic particle, it is [ like ] good also as a thing according to claim 2 in which an alloy 3 contains both copper, or both [ one side or ] only a total of ten to 50% of the weight further including silver.

[0008] With such a configuration, since an alloy 3 contains both copper, or both [ one side or ] only a total of ten to 50% of the weight further including silver, it excels especially in an oil solution property.

[0009] A thing [ that the metal or the alloy 3 is covered with the above light catalytic particles by surface 2a of the titanium oxide particle 2 in the shape of discontinuity film like ] according to claim 3 is desirable.

[0010] With such a configuration, since the metal or the alloy 3 is covered by surface 2a of the titanium oxide particle 2 in the shape of discontinuity film, a part of front face of a titanium oxide particle exposes it.

[0011] further -- being according to claim 4 -- like -- a light catalytic particle according to claim 1 to 3 -- the particle size of a metal or an alloy 3 -- 0.1 micrometers or less -- it is -- making -- a thing is desirable.

[0012] Moreover, it is desirable that the weight ratio to the light catalytic particle 1 of the metal covered with the light catalytic particle according to claim 1 to 4 like or an alloy according to claim 5 constitutes so that it may be 1 - 20%.

[0013] Since the weight ratio to the light catalytic particle 1 of a metal or an alloy is 1 - 20% at this time, the coat of a metal or an alloy can cover minutely the shape of discontinuity film, the shape of for example, an island, and the sufficient electron and sufficient electron hole for titanium oxide are supplied, it excels in the decomposition property of an oil or dirt.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 1 is the extension mimetic diagram having taken out and shown the light catalytic particle by this invention only one piece. In practice, the impalpable powder which consists of such a light catalytic particle is used as a catalyst. As shown in drawing 1, the light catalytic particle by the gestalt of operation of this invention has covered the metal or the alloy 3 so that the part may be exposed to surface 2a of the titanium oxide 2 which is the base material which carried out the globular form mostly.

[0015] It excites in an ultraviolet radiation region, and it covers with the gestalt of 1 operation of this invention in the shape of discontinuity film (the shape of an island [ Especially ]) so that a part of front face of titanium oxide may expose the metal or alloy which uses at least one or more sorts in silver, copper, zinc, and nickel as a main component to the titanium oxide particle which discovers an oil solution property etc.

[0016] If these metals or alloys 3 are covered by the titanium oxide particle 2, an oxide will be formed in the front face or the surface section of the oxygen for example, in the atmospheric air which exists on the outskirts. At this time, the whole does not need to oxidize [ the covered metal or alloy ] to the interior, and only the front face or the surface section of covering should oxidize. Moreover, even if all the surface areas of covering do not oxidize, it is also good for a part to oxidize.

[0017] Thus, the metal formed in the front face or the surface section of covering or the scaling object of an alloy has a semi-conductor property. For example, it is 1.2eV, and the band gap in the room temperature in the case of the silver oxide ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) is very narrow compared with 3.2eV of that of titanium oxide, it is easily excited by the exposure of a light of wavelength shorter than a light region or it, and produces an electron and an electron hole by it.

[0018] Through a silver coat, a part of electron emitted from the silver oxide here and electron hole are supplied to the titanium oxide which is a base material, and it is the front face of titanium oxide, and it is multiplied by the electron and electron hole which it is excited by the ultraviolet rays included in the lights, such as sunlight, and are generated, and promotes the photocatalyst activity of titanium oxide. Furthermore, since these metals or alloys have the catalyst effectiveness which oxidizes the organic substance also in itself, they discover an operation of the oil solution which was excellent with these two effectiveness.

[0019] That is, a part of front face of titanium oxide is exposed, and the coat [ activity / alloy / the metal which uses at least one or more sorts of silver, copper, zinc, and nickel as a main component, or ] is minutely covered with the other part, and, moreover, this coat is covered with the gestalt of operation of this invention by the condition which can move in titanium oxide, an electron, or an electron hole.

[0020] Moreover, since the titanium oxide which is a base material is a particle 1 micrometer or less, a quantum size effect is produced. If a titanium oxide particle is made into such magnitude and the above metals or alloys are covered by the front face in the shape of an island, these electrons and electron holes will become a reactant high thing, without receiving thermal relaxation with a grid. That is, the electron at the time of the metal or alloy covered on the surface of a particle exciting and the reactivity of an electron hole increase. Magnitude of a titanium oxide particle is desirably set to 0.5 micrometers or less. If the magnitude of the titanium oxide particle of a base material exceeds 1 micrometer, the electron and electron hole which the oxide which exists in the surface of the metal by which surface coating was carried out, or an alloy excites and generates will disappear by lattice vibration, and will stop being able to discover photocatalyst activity easily.

[0021] Said metal or alloy is covered in the shape of discontinuity film so that a part of front face of titanium oxide may be exposed to the front face of the titanium oxide which is a base material. This

is because the photocatalyst activity of titanium oxide will not be discovered if titanium oxide is completely covered with the metal or the alloy.

[0022] With the shape of discontinuity film, there are various gestalten, such as the shape of the shape of an island, a line, and a muscle and punctiform, here. Island-like covering is in the condition that the metal or the alloy is covered with one or more discontinuous film to the titanium oxide particle. When it covers in the shape of discontinuity film, the coverage (surface area of the area/titanium oxide of the part with which the metal or the alloy is covered by the titanium oxide particle) is desirably taken as 20 - 50% of range.

[0023] Moreover, the covering configurations of the metal or alloy in the case of covering the front face of a titanium oxide particle from a viewpoint of the above-mentioned discontinuity film, so that a part of front face of a titanium oxide particle may be exposed may be various gestalten, such as the shape of a line besides the shape of an island, and a muscle, and punctiform, as mentioned above. Furthermore, when the direction of radiation of light takes that it is not isotropic, either into consideration practical, as shown in drawing 1, it is desirable [ with / the number of discontinuity film / one / or more / it has effectiveness, but ] to cover the perimeter of a titanium oxide particle by two or more two or more discontinuity film (the case where five islands are formed in drawing 1 along with the great circle of the titanium oxide particle which carried out the globular form mostly is shown).

[0024] Moreover, in order to receive the above-mentioned electron and supply of an electron hole, titanium oxide, a metal, or an alloy is joined electrically. It is both so-called mixture, and when electric junction cannot be desired, it is hard to discover effectiveness like this invention.

[0025] It is made 1 - 20% of the weight (weight ratio) of the range of the such light catalytic particle formed [ in / for example / island-like covering ] in the amount of covering on the titanium oxide particle of a metal or an alloy. In this range, discontinuity film-like covering is attained and supply of enough electrons for titanium oxide and an electron hole is performed.

[0026] Moreover, mixing of the impurity in the case of covering is lessened as much as possible. Electric junction will become firm if it does in this way. Moreover, a physical vapor deposition called the vacuum deposition and sputtering which are decompressing among a vacuum as the covering approach and are processed from the point of an alloy plate is performed.

[0027] Moreover, let the amount of covering of the metal or alloy to a titanium oxide particle be 1 - 20% of the weight of the range from a viewpoint of covering minutely to the shape of an island typically from a viewpoint of covering so that a part of front face of a titanium oxide particle may be exposed. When there is a possibility that the effectiveness of a metal or an alloy plate may not show up when fewer than 1 % of the weight, and it exceeds 20 % of the weight, there is a possibility of a surface coating metal or an alloy covering a titanium oxide particle or its floc completely, and losing photocatalyst activity. Moreover, the cost rise at the time of covering also poses a problem.

[0028] Furthermore, the particle size has [ the metal or alloy covered in the shape of discontinuity film (the shape of an island / Typically /) by the front face attained with the above-mentioned amount of covering ] desirable 0.1 micrometers or less. This is for carrying out according to a quantum size effect that it is easy to move an electron and an electron hole while increasing the catalytic activity which increases surface area and oxidizes the organic substance by very fine particle-ization.

[0029] On the other hand, the titanium oxide covered has the desirable thing of the point of photocatalyst activity to an anatase mold, and especially the configuration is not limited. Moreover, when condensing remarkably, after cracking, it uses.

[0030] As mentioned above, a titanium oxide particle with a particle size of 1 micrometer or less

which covered at least one or more sorts of the metals or alloys of silver, copper, zinc, and nickel in 1 - 20% of the weight of the range in the shape of discontinuity film Industrial use is very large by the effectiveness of organic substance decomposition, such as an oil in the conventional ultraviolet-rays wavelength region, not only improving, but being able to disassemble an oil and dirt also in the long wavelength light of a light region, and covering to a steel plate or resin.

[0031] Thus, while raising the photocatalyst activity in the conventional ultraviolet-rays wavelength field to the strong titanium oxide powder of the photocatalyst effectiveness by covering the metal or alloy which uses at least one or more sorts of the silver of the specified quantity, copper, zinc, and nickel as a main component, a long wavelength side can also make photocatalyst activity appear rather than the field.

[0032] There are a nonelectrolytic plating method, physical vapor deposition, etc. in the approach of covering to a titanium oxide particle so that a part of front face of a titanium oxide particle may expose the above metals or alloys, the discontinuous shape of film, shape of for example, an island. It is desirable to use the sputtering method especially indicated by application (JP,2-153068,A) of these people's point. According to this approach, mixing of an impurity does not have generating of waste fluid etc. few again, either, and can cover a metal or an alloy efficiently in the shape of [ discontinuous ] film to titanium oxide powder.

[0033] By the sputtering method used here, first, fluid jet mill processing of the impalpable powder of titanium oxide is carried out in an inert atmosphere, and it distributes to a primary particle, for example. Thus, heating under reduced pressure processing of the obtained impalpable powder which carried out distributed processing is carried out in an inert atmosphere. The impalpable powder which carried out heating under reduced pressure processing is taught to the tumbler which dedicated the source of sputtering (silver, copper, zinc, nickel, or those alloys), the container is rotated, the fluid bed of impalpable powder is formed, and where a container is rotated, sputtering is carried out to flow impalpable powder. Thus, the metal or alloy of the source of sputtering is covered on the front face of a titanium oxide particle.

[0034]

[Example] The metal or the alloy was covered with the predetermined amount of covering to the titanium oxide powder of 0.5 micrometers of example 1 mean diameters. To 1g of this powder, 0.1g of salad oil was added, and it mixed, put into the glass petri dish with a diameter of 7cm by having made this into the irradiated object, and put on the sealing box gently. And with the high pressure mercury vapor lamp of 400W, light (ultraviolet) was irradiated over 7 hours from the location distant from the petri dish 250mm. In addition, the temperature rise of the irradiated object at the time of this exposure was about 120 degrees C.

[0035] The weight reduction after an exposure estimated the photocatalyst property in connection with an oil solution under these conditions. The result is shown in the table of drawing 2 and drawing 3. Evaluation carries out the oil solution only of the titanium oxide of the particle size same as comparison material by the same approach. That to which the weight reduction by this example exceeds 1.2 times rather than this weight reduction noting that especially an oil solution property is excellent O Moreover, \*\* was made into x noting that the property deteriorated 0.8 or less times, noting that there was no improvement in an oil solution property about what exceeds 0.8 times for O from 1.0 or less times noting that an oil solution property is excellent in 1.2 or less times in the case where 1.0 times are exceeded.

[0036] It turns out that the ingredient used by this example from these results is excellent in an oil solution property only compared with titanium oxide under UV irradiation. Moreover, it also turns out that the thing using the alloy which made silver contain 10 - 50% of the weight of copper or zinc as a surface coating layer from this example has the especially excellent property.

[0037] The same evaluation as an example 1 was performed to the same powder as example 2 example 1 using the incandescent lamp of 200W which can irradiate light with the wavelength in the range of the light from infrared radiation. The result is shown in the table of drawing 4 and drawing 5.

[0038] It turns out that the ingredient used by this example from these results excels the ingredient of only titanium oxide in the oil solution property also in the light of infrared radiation to a light field. Moreover, it also turns out that the thing using the alloy which made silver contain 10 - 50% of the weight of copper or zinc as a surface coating layer from this example has the especially excellent property.

[0039] To the titanium oxide particle which has the mean diameter of example 3 versatility, the alloy of Ag50Zn50 (a subscript shows weight %) was covered with the sputtering method so that it might become about 5 % of the weight to the done whole light catalytic particle weight. At this time, the oil solution property was investigated by the same evaluation approach as an example 1. The result is shown in drawing 6. According to this result, particle size is [ evaluation ] O in about 1 micrometer and about 0.7 micrometers to evaluation being [ the particle size of titanium oxide ] x in about 1.3 micrometers, and particle size being [ evaluation ] \*\* in about 1.15 micrometers, and particle size is [ evaluation ] O in about 0.5 micrometers, about 0.25 micrometers, and about 0.1 micrometers further.

[0040] It turns out that the oil solution property is excellent in titanium oxide with a particle size of 1 micrometer or less (range shown by A in drawing 6) which is in this example from these results. Moreover, it also turns out that especially the property especially is excellent in the particle size of 0.5 micrometers or less.

[0041] To the titanium oxide particle of 0.3 micrometers of example 4 mean diameters, the alloy of Ag50Cu50 (a subscript is weight %) of various weight %s was covered with the sputtering method. At this time, the same approach as an example 1 estimated the oil solution property by the difference in the amount of covering. The result is shown in drawing 7. In drawing 7, in order to shorten an axis of abscissa and to show it, the middle is omitted. According to this result, as for evaluation, weight % of evaluation of the amount of covering of an alloy is O in about 10%, about 5%, and about 3% at about 20%, about 15.7%, and about 15% at O and a pan to weight % of evaluation of the amount of covering of an alloy being x at about 20.7%. Next, as for evaluation, weight % of the amount of covering of an alloy becomes O at about 1%, and evaluation becomes \*\* at about 0.5%.

[0042] These results show that the amount of covering of this example is excellent in an oil solution property at 1 - 20 % of the weight (range shown by B in drawing 7). Moreover, the amount of covering is known by that especially a property especially is good at 3 - 10 % of the weight.

[0043] The alloy of Ag50Cu30Zn20 (a subscript is weight %) was covered with the sputtering method 20% of the weight to the titanium oxide particle of 1 micrometer of example 5 mean diameters, and this was heat-treated in time amount various at the temperature of 600 degrees C, and a vacuum to it. In addition, the melting point of this alloy is about 800 degrees C. At this time, the magnitude of a surface coating alloy was observed and the same approach as an example 1 estimated the relation between that particle size and an oil solution property. The result is shown in drawing 8. In addition, the axes of abscissa of drawing 8 are logarithmic scale. According to this result, the particle size of evaluation of an alloy is O in about 0.1 micrometers, about 0.035 micrometers, and about 0.016 micrometers to the particle size of an alloy being [ evaluation ] O in about 0.3 micrometers.

[0044] These results show having a good oil solution property especially in the range shown by C in drawing 8, when the particle size of a surface alloy particle is 0.1 micrometers or less.

[0045] As mentioned above, according to the gestalt of operation of this invention, the improvement in a property of a titanium oxide photocatalyst can be brought about, and the oil solution property in a light field can be raised especially remarkably. These light catalytic particle begins cookware and a kitchen instrument with self-cleaning nature, the application to sheathing, interior building materials, etc. is possible for it, and the contribution to industrialization is very large. Moreover, the photocatalyst material by this invention can only be used for various fields, such as disassembly of not only an oil solution but nitrogen oxides, or a sulfur oxide, disassembly of organic substance dirt, antibacterial, and carbon-dioxide immobilization.

[0046]

[Effect of the Invention] It has at least one sort of metals or the alloy which covers the front face of a titanium oxide particle so that a part of front face of this particle may be exposed to the titanium oxide particle excited in an ultraviolet radiation region according to this invention as mentioned above and which is chosen from silver, copper, zinc, and nickel, and it becomes possible to offer the light catalytic particle which was excellent in the photocatalyst property and was especially excellent in the photocatalyst property in a light field since the particle size of said titanium oxide particle was 1 micrometer or less.